

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2000-513409
(P2000-513409A)

(43)公表日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) Int.Cl.⁷
C 08 G 77/54
A 61 K 7/06
C 08 G 73/00
C 08 L 79/00
83/14

識別記号

F I
C 08 G 77/54
A 61 K 7/06
C 08 G 73/00
C 08 L 79/00
83/14

マーク (参考)

(21)出願番号 特願平11-548950
 (86) (22)出願日 平成11年3月23日 (1999.3.23)
 (85)翻訳文提出日 平成11年12月1日 (1999.12.1)
 (86)国際出願番号 PCT/FR99/00679
 (87)国際公開番号 WO99/50338
 (87)国際公開日 平成11年10月7日 (1999.10.7)
 (31)優先権主張番号 98/04059
 (32)優先日 平成10年4月1日 (1998.4.1)
 (33)優先権主張国 フランス (FR)

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全42頁)

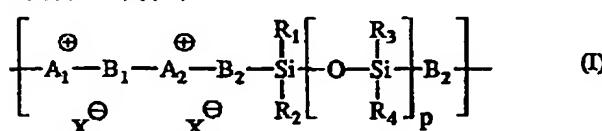
(71)出願人 ロレアル
フランス国 F-75008 パリ, リュ ル
ワヤル, 14
(72)発明者 リシャール, エルベ
フランス国 F-93420 ヴィルバント,
リュ ロベール シューマン 31
(72)発明者 ラグランジ, アラン
フランス国 F-77700 クーブヴレイ,
リュ ドウ モントリ 5
(74)代理人 弁理士 園田 吉隆 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複素環式ポリ第四級アンモニウムシリコーンポリマーと化粧品組成物におけるそれらの用途

(57)【要約】

本発明は、式(I) :



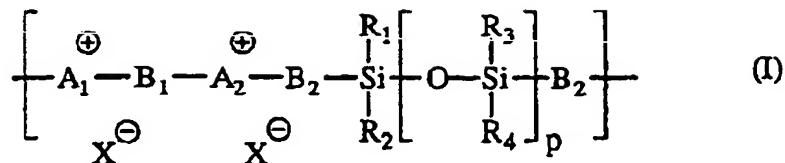
し； R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なっていてもよく、 C_1-C_6 アルキル基又はフェニル基を示し； X^- は無機又は有機酸から誘導されるアニオンを示す]の単位を少なくとも含有する新規ポリマーに関する。また本発明は該ポリマーの化粧品における用途に関する。

[ここで、 A_1^+ 及び A_2^+ は、同一でも異なっていてもよく： a]第四級不飽和複素環；又は b]第四級アンモニウムを表し、 A_1^+ 及び A_2^+ 基の少なくとも 1 つは第四級不飽和複素環を表し； p は 0 ~ 50 の整数又は分数を示し； B_1 は α , ω -ビス(アルキル)ポリシロキサン基、又は一又は複数の酸素原子及び/又は複数の芳香環が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシ基を含有していてもよい直鎖状又は分枝状、飽和又は不飽和で、6までの連続した炭素原子を有する炭化水素鎖を示し； B_2 は、一又は複数の酸素原子及び/又は複数の芳香環が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシ基を含有していてもよい、直鎖状又は分枝状、飽和又は不飽和で、6までの連続した炭素原子を有する炭化水素鎖を示

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

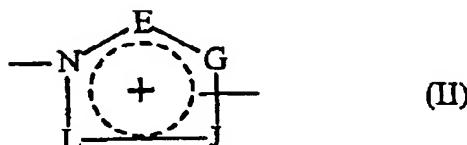
1. 少なくともいくつかの次の式(I) :



[上式中、

・ A_1 及び A_2 は、同一でも異なっていてもよく :

a) 次の式(II) :



[式中、

E、G、L及びJは同一でも異なっていてもよく、炭素、酸素、硫黄又は窒素原子を示し、そのうちの少なくとも1つは窒素原子を示し；

E、G、L及びJは、これらの原子の一又は複数が炭素原子を示す場合、一又は複数のハロゲン原子、ヒドロキシリル、ニトロ、シアノ、メルカプト又はカルボキシリル基、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、チオアルキル、シアノアルキル、アルコキシ、アシル又はアセチルオキシ基、又は置換もしくは非置換のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換のアルキルアリール基、又はR_sがアセチル又はウレイド基を示す又は複数の-NH R_s基で置換され得るものであり；

E、G、L又はJが第3窒素原子を示す場合、これは、水素、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル又は置換もしくは非置換のアリール基、あるいは置換もしくは非置換のアルキルアリール基で置換され得るものであり；

また、E、G、L及びJ原子の2つの置換基は、それらが結合している原子と

共同して、置換又は非置換の 5 ないし 7 員の芳香環を形成し得るものである]

の第四級不飽和複素環；又は

b) 次の式(I I I)：



[上式中、

R_5 及び R_6 は同一でも異なっていてもよく、カルボキシル基、アルキル、ポリヒドロキシアルキル、チオアルキル、シアノアルキル、アルコキシ、アシル又はアセチルオキシ基、置換又は非置換のシクロアルキル、置換又は非置換のアリール、又は置換又は非置換のアルキルアリール基又は R_5 がアセチル又はウレイド基を示す $-\text{NH}\text{R}_5$ 基を示し；

また、 R_5 及び R_6 は、それらが結合している窒素原子と共同して、飽和した 5 ないし 7 つの炭素原子を有する環を形成し得るものである]

の第四級アンモニウム；

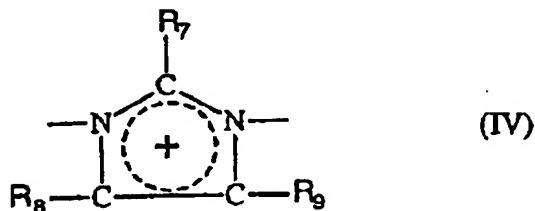
を示し、

- A_1 及び A_2 基の少なくとも 1 つは式(I I)の第四級不飽和複素環を示し；
- p は 0 ~ 50 の整数又は分数を示し；
- B_1 は、一又は複数の酸素原子及び／又は複数の芳香環が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシ基を含有していてもよい、直鎖状又は分枝状、飽和又は不飽和で、6までの連続した炭素原子を有する炭化水素ベース鎖又は α, ω -ビス(アルキル)ポリシロキサン基を示し；
- B_2 は、一又は複数の酸素原子及び／又は一又は複数の芳香環が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシ基を含有していてもよい、直鎖状もしくは分枝状、飽和又は不飽和で、6までの連続した炭素原子を有する炭化水素ベース鎖を示し；
- $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 及び R_4 は同一でも異なっていてもよく、 C_1-C_6 アルキル基又はフェニル基を示し；

・Xは無機又は有機酸から誘導されるアニオンを示す)

の単位を含有するポリマー。

2. A₁又はA₂基の少なくとも1つが、次の式(IV)：

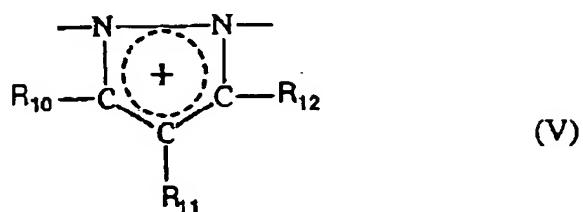


[上式中、

R₇、R₈及びR₉は同一でも異なっていてもよく、水素又はハロゲン原子、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、メルカプト又はカルボキシル基、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、チオアルキル、シアノアルキル、アルコキシ、アシル又はアセチルオキシ基、シクロアルキル、アリール又はアルキルアリール基、又はR₉が水素原子、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、アセチル又はウレイド基を示す-NH R₉基を示し；R₈及びR₉基は、それらが結合している原子と共同して、5ないし7員の芳香環を形成し得る]

の第四級イミダゾール基を示すことを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

3. A₁又はA₂基の少なくとも1つが、次の式(V)：



[上式中、

R₁₀、R₁₁及びR₁₂は同一でも異なっていてもよく、水素又はハロゲン原子、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、メルカプト又はカルボキシル基、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、チオアルキル、シアノアルキル、アルコキシ、アシル又はアセチルオキシ基、シクロアルキル、アリール又はアルキルアリール基、又はR₁₂が水素原子、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、アセチル又はウレイド基を示す-NH R₁₂基を示し；R₁₁及びR₁₂基は、それらが結合している原子と共同して、5ないし7員の芳香環を形成し得る]

アルキルアリール基、又は R_s が、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、アセチル又はウレイド基を示す- $NH R_s$ 基を示し；
 R_{10} 、 R_{11} 又は R_{12} 基の 2 つが、それらが結合している原子と共同して、5 ないし 7 員の芳香環を形成し得る]

の第四級ピラゾール基を示すことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

4. A_1' 及び A_2' が、 R_7 、 R_8 及び R_9 は同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、メルカプト又はカルボキシル基、アルキル、モノヒドロキシアルキル又はポリヒドロキシアルキル基を示し；また、 R_8 及び R_9 基は、それらが結合している原子と共同して、5 ないし 7 員の芳香環を形成し得るものである次の式(I V)の第四級イミダゾール基を同時に示すことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

5. A_1' 及び A_2' 基が、 R_7 、 R_8 及び R_9 が同一でも異なっていてもよく、水素原子又は C_1-C_6 アルキル基を示すか、 R_8 及び R_9 基が、それらが結合している原子と共同してフェニル環を形成し得るものである次の式(I V)の第四級イミダゾール基を同時に示すことを特徴とする請求項 1、2 及び 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

6. A_1' は、 R_5 及び R_6 が同一でも異なっていてもよく、水素原子、 C_1-C_6 アルキル基を示すか、又は共同して 6 員環を形成する式(I I I)の第四級アンモニウムを表し、 A_2' は、 R_7 、 R_8 及び R_9 が同一でも異なっていてもよく、水素原子又は C_1-C_6 アルキル基を示すか、 R_8 及び R_9 基が、それらが結合している原子と共同してフェニル環をさらに形成可能である、式(I V)の第四級イミダゾール基を示すことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポリマー。

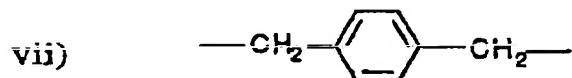
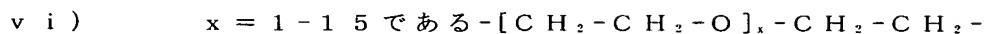
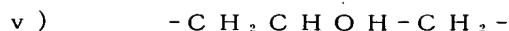
7. B_1 が、次の基：

i) $n = 2-6$ である- $(CH_2)_n-$

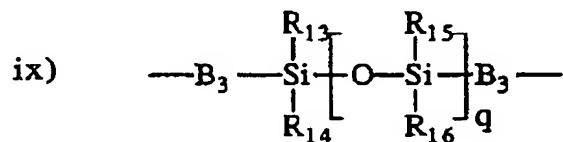
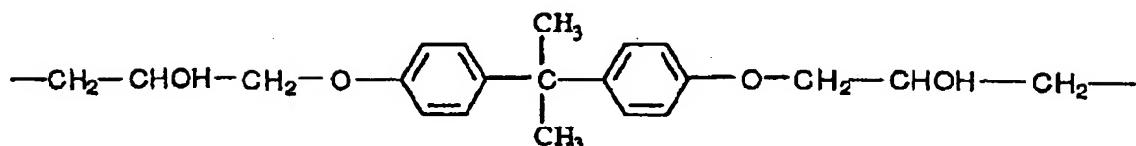
i i) - $CH_2-CH=CH-CH_2-$

i i i) - $CH_2-C\equiv C-CH_2-$

i v) - $CH(CH_3)-(CH_2)_2-$



viii)



[ここで、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は同一でも異なっていてもよく、 C_1-C_6 アルキル基又はフェニル基を示し、 q は $0 \sim 50$ の整数又は分数を示し、 B_3 は、請求項1に記載のポリマーにおける B_2 又は $t = 1 - 6$ の整数を示す $-(\text{CH}_2)_n-$ を示す]

から選択される基を示すことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のポリマー。

8. B_2 が $-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示し、 m が $1 \sim 6$ の整数を示すものであることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のポリマー。

9. R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が CH_3 を示すものであることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載のポリマー。

10. A_1 及び A_2 基が、同時に、 $R_7 = R_8 = R_9 = \text{H}$ である請求項2に記載のポリマーの式(I V)の第四級イミダゾール基を示し、 B_1 が $n = 2 - 6$ である $-(\text{CH}_2)_n-$ 又は



を示し、

B_2 が $m = 1 - 4$ である $-(\text{CH}_2)_m-$ を示し、 p が $0 \sim 4$ の整数であり、 $R_1 = R_2$

$=C_6H_5$ であると $p = 0$ であり、 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_6H_5$ であると $p > 0$ であり、

X は塩化物又は臭化物のアニオンを表すことを特徴とする請求項 1、2、4、5 及び 7 ないし 9 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

1 1. 請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載のポリマーの化粧用用途。

1 2. 請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載のポリマーからなるケラチン繊維の保護剤。

1 3. 請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのポリマーを含有することを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の美容処理を意図した組成物。

1 4. 請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載のポリマーを、0.01~1.0 重量% 含有することを特徴とする組成物。

1 5. パーマネントウェーブに適した媒体に、少なくとも 1 つの還元剤と請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのポリマーを含有せしめてなる、ケラチン繊維の形を永続的に整えるための還元組成物。

1 6. 還元剤が、亜硫酸塩類、重亜硫酸塩類及びチオール類から選択されることを特徴とする請求項 1 5 に記載の組成物。

1 7. 還元剤が、システイン、システアミン及びそれらの化粧品的に許容可能な塩類、チオ乳酸、チオグリコール酸及び化粧品的に許容可能なそれらのエスチル類から選択されることを特徴とする請求項 1 5 又は 1 6 に記載の組成物。

1 8. 請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載のポリマーを、0.01~1.0 重量% の割合で含有していることを特徴とする請求項 1 5 ないし 1 7 のいずれか 1 項に記載の還元組成物。

1 9. パーマネントウェーブに適切な媒体に、少なくとも 1 つの酸化剤と、請求項 1 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのポリマーを含有せしめてなることを特徴とするケラチン繊維の形を永続的に整えるための酸化組成物。

2 0. 酸化剤が、過酸化水素水、過酸化尿素、アルカリ性の臭素酸塩類等の臭素酸塩類、過酸塩類、又はアルカリ性の臭素酸塩類と過酸塩との混合物から選択

されることを特徴とする請求項 19 に記載の酸化組成物。

21. 請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載のポリマーを、0.01 ~ 1.0 重量% 含有していることを特徴とする請求項 19 又は 20 に記載の酸化組成物。

22. 還元組成物をケラチン繊維に適用し、ケラチンの還元に十分な時間繊維に組成物を放置した後、酸化組成物を適用し、ケラチン繊維の固定に十分な時間繊維に組成物を放置した後、繊維をすぐもので；還元組成物及び／又は酸化組成物が請求項 15 ないし 18 のいずれか 1 項に記載のもの、また請求項 19 ないし 21 のいずれか 1 項に記載のものであることを特徴とする、ケラチン繊維の形を永続的に整える方法。

23. 染色に適した媒体に、請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのポリマーと、少なくとも 1 つの直接染料を含有してなる、ヒトの毛髪等のケラチン繊維を直接染色するための組成物。

24. 直接染料が、アゾ染料、アントラキノン染料、及びベンゼン系のニトロ誘導体から選択されることを特徴とする請求項 23 に記載の組成物。

25. 請求項 23 又は 24 に記載の組成物を、発色に十分な量、ケラチン繊維に適用し、組成物を約 10 ~ 60 分の間作用させて放置し、場合によってはケラチン繊維をすぐことを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

26. 染色に適した媒体に、請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 つのポリマーと、少なくとも 1 つの酸化染料先駆物質及び／又はメラニン先駆物質を含有してなることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維を酸化染色するための組成物。

27. 酸化染料先駆物質が、パラ-フェニレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-フェニレンジアミン類及び複素環ベース類から選択されることを特徴とする請求項 26 に記載の組成物。

28. カップラーをさらに含有することを特徴とする請求項 26 又は 27 に記載の組成物。

29. カップラーが、メターフェニレンジアミン類、メターアミノフェノール

類、メタージフェノール類、複素環カップラー類、インドリン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾモルホリン誘導体、セサモール誘導体、ピリジン、ピリミジン及びピラゾール誘導体、及びそれらの酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項28に記載の組成物。

30. 請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポリマーを、0.01~10重量%含有することを特徴とする請求項23、24及び26ないし29のいずれか1項に記載の染色用組成物。

31. 染色に適した媒体に、少なくとも1つの酸化剤と、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の少なくとも1つのポリマーを含有してなることを特徴とする、ケラチン繊維を酸化染色するための酸化組成物。

32. 酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭酸塩類、過ホウ酸塩類及び過硫酸塩類等の過酸塩類、及びペルオキシダーゼ及び2電子オキシドレダクターゼ等の酵素から選択されることを特徴とする請求項31に記載の酸化組成物。

33. 請求項13又は14に記載の組成物をケラチン繊維に適用することを特徴とする、毛髪等のケラチン繊維の美容処理方法。

34. 染料先駆物質を含有する酸化染色するための組成物を、使用時に酸化組成物で希釈し、これをケラチン繊維の染色に十分な量、ケラチン繊維に適用し、このようにして得られた組成物を5~45分間ケラチン繊維に作用させて放置し、ケラチン繊維をすぐことからなり、ケラチン繊維を酸化染色するための組成物及び/又は酸化組成物が、それぞれ請求項26ないし30のいずれか1項に記載のもの、また請求項31又は32に記載のものであることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン物質の染色方法。

35. 脱色に適切な媒体に、ケラチン繊維を脱色するための少なくとも1つの薬剤と、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の少なくとも1つのポリマーを含有せしめてなることを特徴とする脱色用組成物。

36. 脱色剤が、過酸化水素、過硫酸塩類、過炭酸ナトリウム及び過ホウ酸塩

類から選択されることを特徴とする請求項 3 5 に記載の組成物。

3 7. 請求項 3 5 又は 3 6 に記載の脱色用組成物を、ケラチン繊維の脱色に十分な期間と量、ケラチン繊維に適用し、ついで、繊維をすぐことを特徴とするケラチン繊維の脱色方法。

【発明の詳細な説明】

複素環式ポリ第四級アンモニウムシリコーンポリマーと
化粧品組成物におけるそれらの用途

本発明は、新規の複素環式ポリ第四級アンモニウムシリコーンポリマー類、それらを使用する化粧品組成物、及びこれらのポリマーを使用するケラチン繊維、特に毛髪のトリートメント方法に関する。

毛髪のもつれのほぐれ易さを改善するために、ポリ第四級ポリシロキサンポリマー類を使用することが既に提案されている。このような組成物は、特に本出願人により仏国特許第2535730号に記載されている。

米国特許第4833225号には、洗浄による除去に対して耐性があり、スタイリングを容易にするポリ第四級ポリシロキサンポリマー類が記載されている。

カチオン性ポリマーは、毛髪のアニオン性基とのカチオン性基の相互作用により、毛髪のようなケラチン繊維に対して大きな親和性を有している。

敏感化した毛髪ほど、これらのポリマーが容易に付着し、毛髪に対する親和性によって、ポリマーがしばしばシャンプーまたはブラッシングによる除去に対して耐性を持つようなものになる。

このようなカチオン性ポリマーは、毛髪のもつれをほぐれ易くし、毛髪に生き生きとした感じや光沢のある外観を付与する等、多くの利点を有しているが、ケラチンに対する親和性のため、これらのポリマーが、繰り返し適用するうちに毛髪上に蓄積されてしまう傾向があることが分かった。

さらに第四級基を有するカチオン性ポリマーは、アニオン性界面活性剤と不融和であるといった欠点をしばしば有し、このために使用可能性が減少し、それらの使用には、シャンプーの前又は後の2段階のトリートメントが必要となっていた。

本出願人は、少なくともいくつかの不飽和第四級複素環を有し、上述した欠点のないある種のポリ第四級アンモニウムシリコーンポリマーが、特にケラチン繊維の処理、中でも毛髪等のヒトのケラチン繊維の処理に好適であることを見出した。

また、本出願人は、特にこれらのポリマーを使用することで、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維を、日光、悪天候及び発汗等の攻撃、及びケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維のトリートメント、例えば脱色処理、パーマネントウェーブ処理又は染色施術の結果生じる攻撃から保護可能であることを見出した。

ケラチン繊維は、これらの処理を受けた場合に脆化することがわかっている；ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維は、乾燥し、生き生きとした感じがなくなって粗くなり、もつれをほぐしたりスタイリングすることが困難になる。

本発明の保護剤は、ケラチン繊維が種々の攻撃要因にさらされる傾向にある少なくとも1つの工程を含む任意の美容方法において特に使用され、上述した欠点から逃れることを可能にする。

これらの保護剤は、ケラチン繊維が攻撃要因にさらされてこの工程の間、工程の前又は工程の後に、ケラチン繊維に塗布することができる。

好ましくは、本発明の保護剤は、ケラチン繊維にアルカリ性組成物を少なくとも1回適用されるプロセスにおいて使用される。

よって、本発明の主題は、新規の複素環式ポリ第四級アンモニウムシリコーンポリマー類にある。

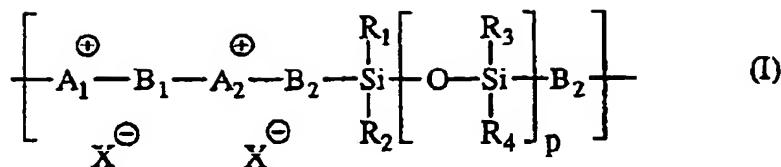
また本発明の主題は、これら新規の複素環式ポリ第四級アンモニウムシリコーンポリマーをケラチン繊維の保護剤として使用する用途にある。

さらに本発明の主題は、それらを使用する化粧品組成物、特に永続的にケラチン繊維の形を整えることを意図した組成物、脱色用組成物及び染色用組成物にある。

またさらに本発明の主題は、これらの組成物を使用するケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の処理方法にある。

本出願の他の主題は、以下の記載及び実施例を読むことにより明らかになるであろう。

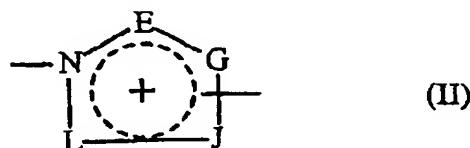
本発明のポリマーは、少なくともいくつかの次の式(I)：



[上式中、

・ A_1^{\oplus} 及び A_2^{\oplus} は、同一でも異なっていてもよく；

a) 次の式 (I I) :



[上式中、

E、G、L及びJは同一でも異なっていてもよく、炭素、酸素、硫黄又は窒素原子を示し、そのうちの少なくとも1つは窒素原子を示し；

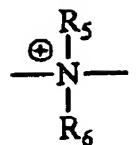
E、G、L及びJは、これらの原子の一又は複数が炭素原子を示す場合、一又は複数のハロゲン原子、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、スルフヒドリル(メルカプト)又はカルボキシル基、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、チオアルキル、シアノアルキル、アルコキシ、アシル又はアセチルオキシ基、又は置換もしくは非置換のシクロアルキル基、又は置換もしくは非置換のアルキルアリール基、又はR_sがアセチル又はウレイド基を示す又は複数の-NH R_s基で置換され得るものであり；

E、G、L又はJが第3窒素原子を示す場合、これは、水素、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル又は置換もしくは非置換のアリール基、あるいは置換もしくは非置換のアルキルアリール基で置換され得るものであり；

また、E、G、L及びJ原子の2つの置換基は、それらが結合している原子と共同して、置換又は非置換の5ないし7員の芳香環を形成し得るものである]

の第四級不飽和複素環；又は

b) 次の式 (I I I) :



(III)

[上式中、

R_5 及び R_6 は、同一でも異なっていてもよく、カルボキシル基、アルキル、ポリヒドロキシアルキル、チオアルキル、シアノアルキル、アルコキシ、アシル又はアセチルオキシ基、置換又は非置換のシクロアルキル、置換又は非置換のアリール、又は置換又は非置換のアルキルアリール基又は R_5 がアセチル又はウレイド基を示す- NHR_5 基を示し；

また、 R_5 及び R_6 は、それらが結合している窒素原子と共同して、5ないし7つの炭素原子の飽和環を形成し得るものである]

の第四級アンモニウム；

を示し、

A_1 及び A_2 基の少なくとも1つは式(I I)の第四級不飽和複素環を示し；
 $\cdot \text{p}$ は 0 ~ 50、好ましくは 0 ~ 10 の整数又は分数を示し； p は特定の数又は統計的平均値を表し得るものであり；

$\cdot \text{B}_1$ は、一又は複数の酸素原子及び／又は複数の芳香環が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシ基を含有していてもよい、直鎖状又は分枝状、飽和又は不飽和で、6までの連続した炭素原子を有する炭化水素ベース鎖又は α, ω -ビス(アルキル)ポリシロキサン基を示し；

$\cdot \text{B}_2$ は、一又は複数の酸素原子及び／又は一又は複数の芳香環が挿入されていてもよく、一又は複数のヒドロキシ基を含有していてもよい、直鎖状もしくは分枝状、飽和又は不飽和で、6までの連続した炭素原子を有する炭化水素ベース鎖を示し；

$\cdot \text{R}_1$ 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は同一でも異なっていてもよく、 C_1-C_6 アルキル基又はフェニル基を示し；

$\cdot \text{X}$ は無機又は有機酸から誘導されるアニオンを示す)

の繰り返し単位を含有する。

本発明において：

ハロゲン原子は、好ましくはフッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子を示す。

アルキル、モノヒドロキシアルキル及びポリヒドロキシアルキル基及び炭化水素ベース基は、直鎖状又は分枝状であつてよい。

アルキル基は、特に1～20の炭素原子を有する基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-プロピル、ブチル、n-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、n-ペンチル、イソペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル及びペンタデシル基を示す。好ましくは、アルキル基は1～6の炭素原子を有する基を示す。

炭化水素ベース基としては、1～20の炭素原子を有するポリメチレン基を挙げることができる。

好ましくは、炭化水素ベース基は2～8の炭素原子を有するポリメチレン基を示す。

炭化水素ベース基は、主鎖に一又は複数の芳香族環、一又は複数の酸素、硫黄又は窒素原子、又は一又は複数の-SO-、-SO₂-、-SO₃H-、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第四級アンモニウム又はウレイド基が挿入され、結合し、又はそれらを含有し得る。

モノヒドロキシアルキル基としては、特にヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル及びヒドロキシブチル基を挙げることができる。

ポリヒドロキシアルキル基としては、例えばジヒドロキシエチル、ジヒドロキシプロピル、トリヒドロキシプロピル及びジヒドロキシブチル基を挙げることができる。

チオアルキル基は、Rが上述したアルキル基を表す-R-SH基を示す。

シアノアルキル基は、Rが上述したアルキル基を表す-R-C≡N基を示す。

アルコキシ基は、Rが上述したアルキル基を表す-O-R基を示す。

アシル基は、Rが上述したアルキル基を表す-O-C(=O)-R基を示す。

アセチルオキシ基は、Rが上述したアルキル基を表す-O-CO-R基を示す。

シクロアルキル基としては、特にシクロヘキシル及びシクロペンチルを挙げる

ことができる。

アリール基としては、特にフェニル又はナフチル基を挙げることができる。

アルキルアリール基としては、特にベンジル、フェネチル又はナフチルメチル基を挙げることができる。

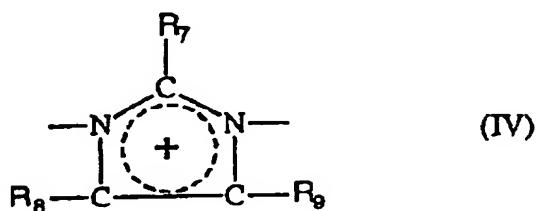
5ないし7員の芳香環としては、例えば上述したアリール及びアルキルアリール環を挙げることができる。好ましい芳香環は、フェニル、ピリミジン、ピリジン、ピロール及びピラゾール環である。

本発明において、シクロアルキル基及び芳香環は、一又は複数のハロゲン原子又はヒドロキシル、アミノ又はC₁-C₆アルキル又はヒドロキシアルキル基で置換され得る。

Xは、特に塩素、臭素、フッ素又はヨウ素等のハロゲンから誘導されるアニオン、リン酸又は硫酸等の無機酸から誘導されるアニオン、又は有機スルホン酸又は有機カルボン酸、特に1～12の炭素原子を有するアルカン酸、例えば酢酸、フェニルアルカン酸、例えばフェニル酢酸、安息香酸、クエン酸又はパラ-トルエンスルホン酸から誘導されるアニオンを表す。好ましくは、Xはハロゲンから誘導されるアニオンを表し、さらに好ましくはXは塩化物又は臭化物アニオンを表す。

本発明の好ましい実施態様において、A₁及び/又はA₂は、2つの窒素原子と3つの炭素原子を含有する式(II)の複素環を表す。

本発明の他の好ましい実施態様において、A₁又はA₂基の少なくとも1つは、次の式(IV)：



[上式中、

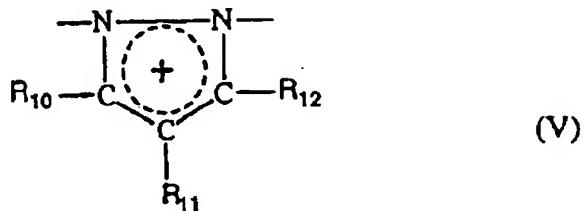
R₇、R₈及びR₉は同一でも異なっていてもよく、水素又はハロゲン原子、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、メルカプト又はカルボキシル基、アルキル、モノ

ヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、チオアルキル、シアノアルキル、アルコキシ、アシル又はアセチルオキシ基、シクロアルキル、アリール又はアル

キルアリール基、又は R_s がアセチル又はウレイド基を示す- $NH R_s$ 基を示し；
 R_s 及び R_s 基は、それらが結合している原子と共同して、5ないし7員の芳香環を形成し得る]

の第四級イミダゾール基を示す。

本発明の他の好ましい実施態様において、 A_1 又は A_2 基の少なくとも1つは、次の式(V)：



[上式中、

R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は同一でも異なっていてもよく、水素又はハロゲン原子、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、メルカプト又はカルボキシル基、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル、チオアルキル、シアノアルキル、アルコキシ、アシル又はアセチルオキシ基、シクロアルキル、アリール又はアルキルアリール基、又は R_s がアセチル又はウレイド基を示す- $NH R_s$ 基を示し；

R_{10} 、 R_{11} 又は R_{12} 基の2つが、それらが結合している原子と共同して、5ないし7員の芳香環を形成し得る]

の第四級ピラゾール基を示す。

本発明の他の好ましい実施態様において、 A_1 及び A_2 基は、同時に式(IV)の第四級イミダゾール基で、式中、 R_1 、 R_s 及び R_s は同一でも異なっていてもよく、水素原子、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、メルカプト又はカルボキシル基、アルキル、モノヒドロキシアルキル又はポリヒドロキシアルキル基を示し；また、 R_s 及び R_s 基は、それらが結合している原子と共同して、5ないし7員の

芳香環を形成し得るものを示す。

本発明の他の好ましい実施態様において、 A_1^+ 及び $/ A_2^+$ 基は、 R_7 、 R_8 及び R_9 が同一でも異なっていてもよく、水素原子又は C_1-C_6 アルキル基を示すか、

R_8 及び R_9 基が、それらが結合している原子と共同してフェニル環を形成可能である、式(IV)の第四級イミダゾール基を示す。

また、本発明の他の好ましい実施態様において、 A_1^+ は、 R_8 及び R_9 が同一でも異なっていてもよく、水素原子又は C_1-C_6 アルキル基を示すか、又は窒素原子と共同して 6員環を形成する式(III)の第四級アンモニウムを表し、 A_2^+ は、 R_7 、 R_8 及び R_9 が同一でも異なっていてもよく、水素原子又は C_1-C_6 アルキル基を示すか、 R_8 及び R_9 基が、それらが結合している原子と共同してフェニル環をさらに形成可能である、式(IV)の第四級イミダゾール基を示す。

本発明の他の好ましい実施態様において、 B_1 は、次の基：

i) n が 2 ~ 6 の整数を示す- $(C H_2)_n-$

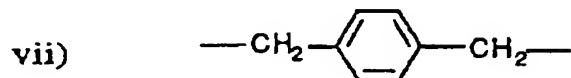
i i) $-C H_2-C H=C H-C H_2-$

i i i) $-C H_2-C \equiv C-C H_2-$

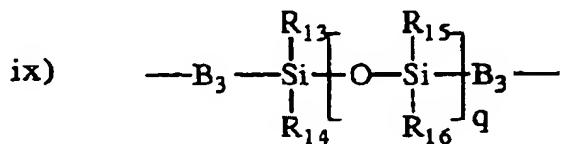
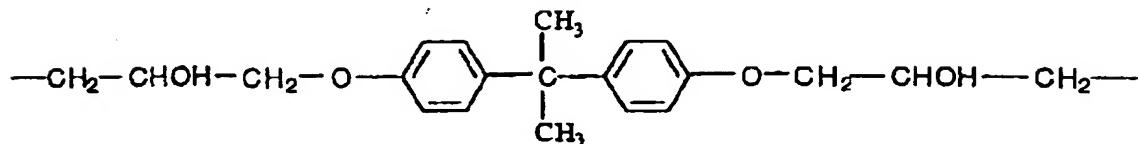
i v) $-C H(C H_3)-(C H_2)_2-$

v) $-C H_2-C H O H-C H_2-$

v i) $x = 1 - 15$ である- $[C H_2-C H_2-O]_x-C H_2-C H_2-$



viii)



[R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} は同一でも異なっていてもよく、 C_1-C_6 アルキル

基又はフェニル基を示し、 q は 0 ~ 50、好ましくは 0 ~ 10 の整数又は分数を示し、 B_3 は B_2 又は t が 1 ~ 6 の整数を示す - $(C_2H_2)_q$ - を示す] から選択される基を示す。

本発明の好ましい実施態様の一つにおいて、 B_2 は m が 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4 の整数である - $(C_2H_2)_m$ - 基を示す。

好ましくは、上述したポリマーにおいて、 X はハロゲン化物、特に Cl 又は Br を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はメチル基を示す。

特に好ましいポリマーは、 A_1 及び A_2 が、同時に $R_7 = R_8 = R_9 = H$ である式 (IV) の第四級基を示し、 B_1 が n が 2 ~ 6 の整数である - $(C_2H_2)_n$ - 又は



を示し、

B_2 が m が 1 ~ 4 の整数である - $(C_2H_2)_m$ - を示し、 p が 0 ~ 4 の整数であり、 $p = 0$ の場合は $R_1 = R_2 = C_2H_5$ であり、 $p > 0$ の場合は $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_2H_5$ であり、 X は塩化物又は臭化物のアニオンを表す、式 (I) に相当するポリマーである。

本発明のポリマーは、好ましくは、参照としてポリエチレングリコールによるゲル浸透クロマトグラフィーで測定して 1000 ~ 2000 の平均分子量を有する。

本発明の化合物は 2 つの工程で合成される。第 1 工程はジアミンの合成からなり、第 2 工程は、二ハロゲン化物又はジスルホナートの存在下でジアミンを第四級化するか、又は無機又は有機酸の存在下でジエポキシドによりジアミンを縮合させることからなる。

ジアミンは、塩基が存在する溶媒において、室温と還流点との間の温度で、対応ジアゾールと二ハロゲン化物又はジスルホナートとを反応させることにより合成される。

これらの溶媒は、水、芳香族化合物、例えばベンゼン又はトルエン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン又はジメチルホルムアミドであつてよい。

また、これらの溶媒は、混合物として使用することもできる。

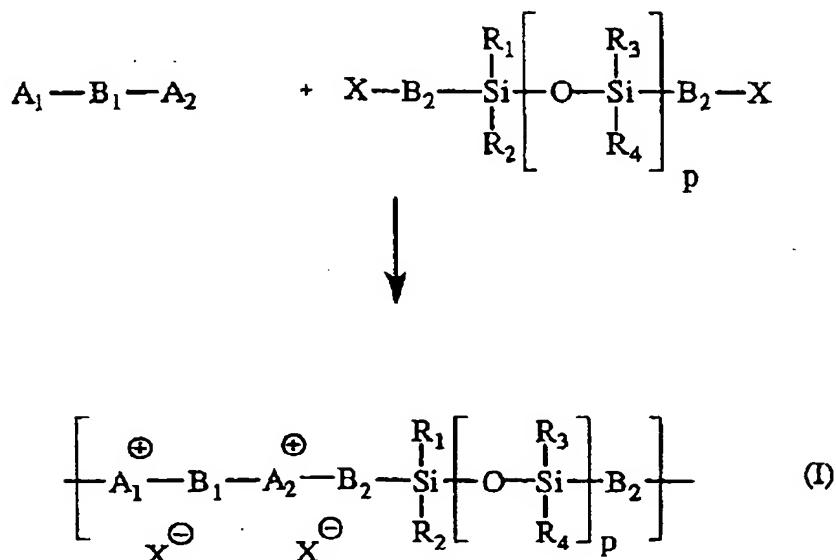
塩基類は、水酸化物、例えば水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム、又はアミド類、カルボナート、又は水素化物からなり得る。

さらにこの合成は、相間移動触媒の添加による相転移によって行うこともでき

る。

合成法は、特に J. Elguero ら, *Journal of Heterocyclic Chemistry* 25, 771-782 (1988)、Yin-hung So, *Macromolecules* 25, 516-520 (1992) 及び R. G. Xie ら, *Chinese Chemical Letters* 7, 321-324 (1996) に記載されている。

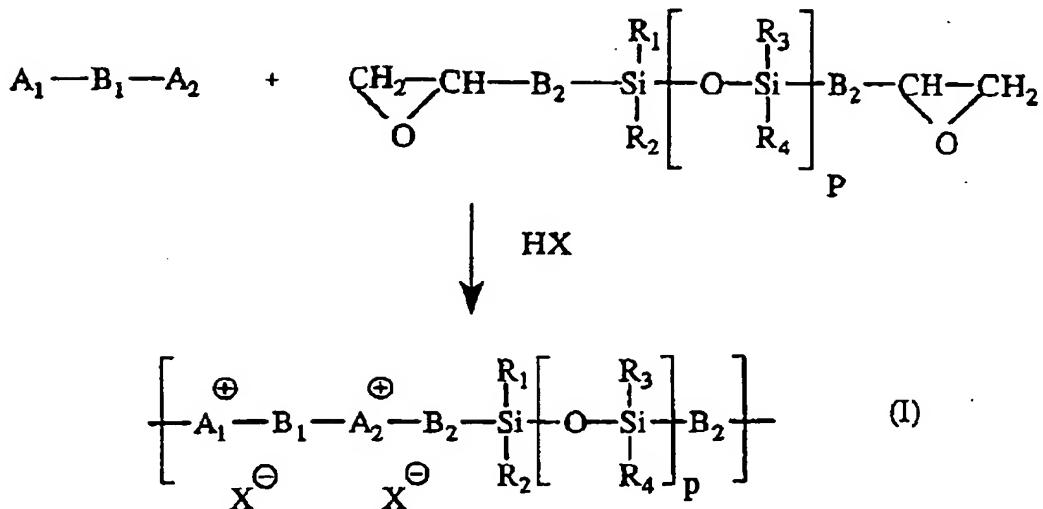
二ハロゲン化物又はジスルホナートの第四級化は、次の反応式に従って行うことができる :



ここで、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 及び p は上述したものと同じ意味を有する。

この反応は、溶媒中において、室温と還流点との間の温度で行うことができる。溶媒は、水、アルコール、芳香族化合物、例えばベンゼン又はトルエン、テトラヒドロフランから選択することができる。これらの溶媒は、さらに混合物として使用することもできる。好ましくは、それらは水、アルコール及び水性-アルコール混合物から選択される。

無機又は有機酸の存在下におけるジエポキシドによるジアミンの縮合は、次の反応式に従って生じる：



[ここで、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 及び p は上述したものと同じ意味を有する]

この縮合はジアミンに対し2当量の酸HAの存在下において、40°C～120°Cの温度で、水性-アルコール溶媒中で行われる。

本発明の主題は、特に、上述したポリマーの化粧用途にある。

また、本発明の主題は、上述した式(I)の繰り返し単位を少なくともいくつか含有するポリマーを使用したケラチン繊維の保護剤である。

さらに本発明の主題は、上述した式(I)の繰り返し単位を少なくともいくつか含有する、ケラチン繊維、特に毛髪を美容処理を意図した組成物にある。

これらの組成物は、一般的に 0.01 ~ 1.0 重量%、好ましくは 0.2 ~ 5 重量% のポリマーを含有する。

本発明の化粧品用組成物は、水性、水性-アルコール、溶媒ベースのものとで
き、場合によってはオイルを含有し、溶液、ローション、クリーム、分散液、ゲ
ルまたはエアゾールの形態をとりうる。

本発明の化粧品用組成物は、式(1)の繰り返し単位を少なくともいくつか含有するポリマーに加えて、化粧品用組成物に使用される任意の成分、特にアニオン性、カチオン性、両性、双性イオン性又は非イオン性の界面活性剤、発泡相乗剤

(foam synergists)、発泡安定剤、乳白剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤、エマルション、柔軟剤、防腐剤、タンパク質誘導体、天然物質、染料、香料及びアニオ

ン性、カチオン性、両性及び非イオン性ポリマーを含有し得る。

本発明の他の主題は、上述した化粧品用組成物をケラチン繊維に適用する、毛髪等のケラチン繊維の美容処理方法からなる。

本発明の式(I)の繰り返し単位を少なくともいくつか含有するポリマーは、本発明の他の主題を構成する、ケラチン繊維、特に毛髪の形を永続的に再度整えるために使用される組成物、又は染色用組成物又は脱色用組成物に使用される。

ケラチン繊維の形を永続的に再度整えるための最も一般的な技術では、第1工程において、ケラチン繊維に還元剤を含有する組成物を適用し、ついで第2工程において、カーラー又は他の手段により予め張力がかけられたケラチン繊維に酸化組成物を適用し、最終的に所望の形状がケラチン繊維に付与される。

本発明のポリマーは、還元及び/又は酸化組成物に含有され得る。

本発明の還元組成物は、ケラチン繊維の形を永続的に再度整えるために適切な媒体中に、ケラチン繊維のジスルフィド結合を切断可能な少なくとも1つの還元剤、及び上述した少なくとも1つの複素環式ポリ第四級アンモニウムシリコーンポリマーを含有する。

還元剤は一般的に、亜硫酸塩類、重亜硫酸塩類及びチオール類から選択される。

好ましい還元剤として、システイン及びシステアミンとその誘導体、例えばそれらの化粧品的に許容可能な塩類、例えば塩酸塩、臭化水素酸塩、クエン酸塩、酢酸塩及び硫酸塩、チオ乳酸、チオグリコール酸及び化粧品的に許容可能なそれらのエステル類、特にチオグリコール酸グリセリルを挙げることができる。

還元剤は、ケラチンのジスルフィド結合の還元に十分な割合、好ましくは1~2.5重量%、特に1~1.0重量%の割合で存在している。

本発明のポリマーは、還元組成物の重量に対して0.01~1.0重量%、好ましくは1~5重量%の割合で存在し得る。

還元組成物のpHは、6.5~11.5のpHが得られるように調節される。

アルカリ性化剤は、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、2-メチルアミノ-1-プロパノール、1,3-プロパンジアミン、アンモニウム又はアルカリ金属の炭酸塩又は重炭酸塩、アンモニア水、有機炭酸塩、例えば炭酸グアニジン、又はアルカリ金属の水酸化物から選択され、単独で、又は混合物として使用される。

この還元組成物は、このような組成物に通常使用されている非イオン性、アニオン性、カチオン性又は両性界面活性剤をさらに含有し得る。このようなものとしては、硫酸アルキル、硫酸アルキルベンゼン、硫酸アルキルエーテル、スルホン酸アルキル、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン類、オキシエチレン化アルキルフェノール類、アルキルポリグルコシド類、脂肪酸アルカノールアミド類、オキシエチレン化脂肪酸エステル類、及びヒドロキシプロピルエーテル族の非イオン性界面活性剤を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、組成物の全重量に対して、最大で30重量%、好ましくは0.5~10重量%の割合で、一般的に使用される。

これらの組成物は、グーガム、タラガム又はスプルース粉等の増粘剤を、さらに含有可能である。

これらの組成物は、処置剤、例えば揮発性又は非揮発性、直鎖状又は環状のシリコーン又はそれらの混合物をさらに含有し得る。シリコーンとしては、ポリジメチルシロキサン、仏国特許公開第2535730号に記載の第四級化ポリオルガノシロキサン、米国特許第4749732号に記載されたような、アルコキシカルボニルアルキル基で変性した、アミノアルキル基を有するポリオルガノシロキサン、ポリオルガノシロキサン類、例えばポリジメチルシロキサン-ポリオキシアルキルコポリマー類、例えばジメチコーンコポリオール、ステアロキシ(ステアロキシジメチコーン)末端基を有するポリジメチルシロキサン、G B - A - 2 1 9 7 3 5 2号に記載されているポリジメチルシロキサン-ポリアルキルベターンコポリマー又はポリジメチルシロキサン-ジアルキルアンモニウムアセタートコポリマー、F R - B - 1 5 3 0 3 6 9号及びE P - A - 0 2 9 5 7 8 0号に記載されているメルカブト又はメルカブトアルキル基で有機修飾されたポリシロキサン

類、並びにシラン類、例えばステアロキシトリメチルシランをさらに含有し得る。

本発明のポリマーを含有する還元組成物に使用可能な他の成分は、ロウ類、本発明のもの以外で化粧品的に許容可能なアニオン性、カチオン性のものから選択されるポリマー、非イオン性又は両性ポリマー、還元剤の効果を補強する浸透剤

及び膨張剤、例えばジメチルイソソルビトール、尿素及びその誘導体、ピロリドン、*n*-アルキルピロリドン、チアモルホリノン、アルキレングリコール又はジアルキレングリコールのアルキルエーテル類、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル又はジプロピレングリコールモノメチルエーテル、C₃-C₆アルカンジオール、例えば1,2-プロパンジオール、2-イミダゾリジノン、並びに他の化合物、例えば脂肪アルコール、ラノリン誘導体、セラミド類、特にセラミド自体、F R - A - 9 5 / 1 2 3 9 9 号、及びDowning, Journal of Lipid Research, Vol. 35, p. 2060, 1994、又はF R - A - 2 6 7 3 1 7 9 号、E P - A - 0 2 2 7 9 9 4 号、W O - 9 4 / 0 7 8 4 4 号及びW O - 9 2 / 0 5 7 6 4 号に記載の擬似セラミド類及びグリコセラミド類、活性成分、例えばパントテン酸、パンテノール、抜毛防止剤、抗フケ剤、懸濁剤、金属イオン防止剤、乳化剤、染料及びシリコーン又は非シリコーンサンスクリーン剤、並びに香料及び防腐剤から選択される。

また、本発明のシリコーンポリマーは、ケラチン繊維の形を永続的に整えるために使用される酸化組成物にも存在し得る。よって、本発明の主題は、パーマネットウェーブに適切な媒体に、少なくとも1つの酸化剤と少なくとも1つの上述したポリマーを含有する、ケラチン繊維の形を永続的に整えるための酸化組成物にある。

酸化剤は、過酸化水素水、過酸化尿素、臭素酸塩類、例えばアルカリ性の臭素酸塩類、過酸塩類、又はアルカリ性の臭素酸塩類と過酸塩との混合物から選択することができる。

酸化剤が過酸化水素水からなる場合、それは1~10容量、好ましくは約8容量の割合で存在する。

臭素酸塩が使用される場合、アルカリ性の臭素酸塩の濃度は酸化組成物の全重量に対して1～12重量%、過酸塩が使用される場合は酸化組成物の全重量に対して0.1～1.5重量%である。

本発明の保護剤は、酸化組成物の全重量に対して0.01～1.0重量%、好ましくは1～5重量%の割合で存在する。

これらの組成物のpHは、通常は2～9、好ましくは3～8であり；好ましくは酸性である。

過酸化水素水が使用される場合、フェナセチン、アセトアニリド、リン酸三ナトリウム及び一ナトリウム又は8-ヒドロキシキノリンスルファートで安定化させてもよい。

本発明の他の主題は、

－ケラチンの還元組成物を、好ましくは湿ったケラチン繊維に適用し、形を整えた繊維に還元組成物を適用し、

－ケラチンの還元に十分な時間繊維を放置した後、酸化組成物を適用し、

－第1工程の間に形を整えられ、還元された繊維を、永続的に形を固定するのに十分な時間繊維を放置した後、繊維を好ましくは水ですすぐもので；還元組成物及び／又は酸化組成物が上述したものである、

ことを本質的な特徴とする、毛髪等のケラチン繊維の形を永続的に整える方法にある。

ケラチン繊維は、種々の手段、例えばローラー、クリップ、フック付バンド、又は単に手により形が整えられる。

本発明の他の主題は、染色に適した媒体に、上述した少なくとも1つのポリマーと少なくとも1つの直接染料を含有してなる、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の直接染色用組成物にある。

従来より使用されている直接染料として、ニトロベンゼン染料、例えばニトロフェニレンジアミン類、ニトロジフェニルアミン類、ニトロアニリン類、ニトロフェノールエーテル類又はニトロフェノール類、ニトロピリジン類、アントラキノン染料、モノ-又はジアゾ染料、トリアリールメタン染料、アジン染料、アク

リジン染料及びキサンテン染料、又は金属含有染料を挙げることができる。

本発明で特に好ましい直接染料は、次の：

i) 次の式 (A) :



[上式中、

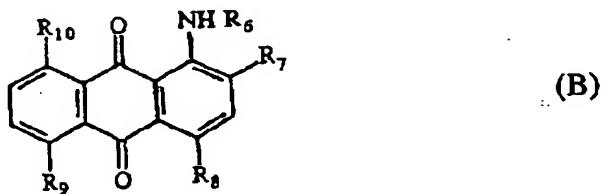
— R₃ は、同一でも異なっていてもよいアルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル又はアミノアルキル基で二置換されるアミノ基、アルキル、モノヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアルキル又はアミノアルキル基で二置換されるアミノ基、又は NH₂ 基を示し、

R₄ は水素、ヒドロキシル、アルコキシ、モノ-又はポリヒドロキシアルキルオキシ、又は二置換されたアミノ基を除き、上述した R₃ と同様の意味を示し、

R₅ は水素、アルキル、ニトロ又はハロゲンを示す]

のニトロベンゼン染料、

ii) 次の式 (B) :



[上式中、

— R₆ は水素又はモノヒドロキシアルキル又はポリヒドロキシアルキル基を示し、

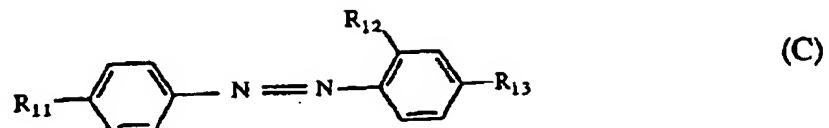
— R₇ は水素又はアルキル又はアルコキシ基を示し、

— R₈ は水素又はヒドロキシル、アミノ、モノヒドロキシアルキルアミノ又はポリヒドロキシアルキルアミノ基を示し、

—R₁及びR₁₀は同一でも異なっていてもよく、水素、ヒドロキシル又はアミノである]

のアントラキノン染料。

iii) 次の式(C)：



[上式中、

—R₁₁はニトロ又はアミノ基、又はアルキル類で一又は二置換されるアミ

ノ基を示し、

—R₁₂は水素又はアルキル基を示し、

—R₁₃はアミノ基又はモノヒドロキシアルキル類で一又は二置換されるアミノ基を示す]

のアゾ染料で、

式(A)、(B)及び(C)における上述したアルキル及びアルコキシ基が、直鎖状又は分枝状であってよいC₁—C₄であると理解されるもの、及びこれらの化合物の化粧品的に許容可能な塩類、

から選択される。

「C₁—C₄アルキル」という用語は、特にメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル及びtert-ブチル基を意味する。

「化粧品的に許容可能な塩類」という用語は、より好ましくは塩酸塩類、臭化水素酸塩類、及び硫酸塩類を示す。

本発明においてより有利には、次の直接染料：

- 1-アミノ-2-ニトロ-4-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-5-メチルベンゼン、
- 1,4,5,8-テトラアミノアントラキノン
- 1,4-ビス-N,N'-[(β,γ-ジヒドロキシプロピル)アミノ]アントラキ

ノン

- 1, 4, 4 - N - トリス(β - ヒドロキシエチル) - 1, 4 - ジアミノ - 2 - ニトロベンゼン、
- 1 - N - (β - ヒドロキシエチル)アミノ - 2 - ニトロ - 4 - アミノベンゼン、
- 1 - ヒドロキシ - 3 - ニトロ - 4 - N - (β - ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、
- 1 - (β - ヒドロキシエチルオキシ - 3 - メチルアミノ - 4 - ニトロベンゼン)、
- 1 - メチルアミノ - 2 - ニトロ - 5 - β, γ - ジヒドロキシプロピルオキシベンゼン、
- 4 - [N - エチル - N - (β - ヒドロキシエチル)アミノ] - 1 - N - (β - ヒドロキシエチル)アミノ - 2 - ニトロベンゼン、
- 1 - 4' - アミノ - ジフェニルアゾ) - 2 - メチル - 4 - N - ビス(β - ヒドロキシエチルアミノベンゼン)、
- 1 - メトキシ - 3 - N - (β - アミノエチル)アミノ - 4 - ニトロベンゼン
- 1 - アミノ - 2 - ニトロ - 4 - N - (β - ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、
- 1 - アミノ - 2 - ニトロ - 4 - N - ビス(β - ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、
- 1, 4 - N - ビス(β - ヒドロキシエチル)アミノ - 5 - ニトロベンゼン、
- 1, 4 - ジアミノアントラキノン、

及びそれらの化粧品的に許容可能な塩類、

が好ましく使用される。

他の好ましいカチオン性染料は、例えば、アリアノール(Arianor)(ベイシック・ブラウン 17、ベイシック・ブラウン 16、ベイシック・イエロー 57、ベイシック・ブルー 99)及びC I B A 特許 WO 95 / 01772、WO 95 / 15144 及びE P 714954 である。

塩基性又は塩の形態の直接染料は、組成物の全重量に対して約0.001～約10重量%、好ましくは約0.05～約5重量%の割合で、本発明の染色用組成物中に、一般的に存在している。

また、本発明の他の主題は、上述した染色用組成物を発色に十分な量、ケラチ

ン繊維に適用し、組成物を約10~60分の期間作用させて放置する、ケラチン繊維の染色方法にある。ついで、ケラチン繊維をすぐ。すすぎなしで直接染色を行うこともまたできる。

また本発明は、染色に適した媒体に、上述した少なくとも1つのポリマーと少なくとも1つの酸化染料先駆物質及び／又はメラニン先駆物質を含有せしめてなる、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の酸化染色用組成物に関する。

酸化染料先駆物質は、特にパラ-フェニレンジアミン類、パラ-アミノフェノール類、オルト-フェニレンジアミン類及び複素環ベース類、例えばピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラゾール誘導体、ピラゾレピリミジン誘導体、インドール類又はインドリン類、及びそれらの酸付加塩類から選択される。

また、これらの組成物は、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類、複素環カップラー類、例えばインドール誘導体、インドリン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾモルホリン誘導体、セサモール誘導体、ピリジン、ピリミジン及びピラゾール誘導体、及びそれらの酸付加塩類から特に選択され得るある種のカップラーをさらに含有可能である。

一般的に、染色用組成物に使用可能な酸付加塩類は、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、クエン酸塩類、コハク酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から特に選択される。

直接染色又は酸化染色に適した媒体（又は支持体）は、一般的に、水、又は、水に十分には溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも1種の有機溶媒と水との混合物からなる。

有機溶媒としては、例えば低級アルカノール類、例えば、エタノール及びイソプロパノール；グリセロール；グリコール類及びグリコールエーテル類、例えば2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びモノメチルエーテル、及び芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール又はフェノキシエタノール、それらの類似物及びそれらの混合物を挙げることができる。

酸化ベース(類)が存在する場合、それらは染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0005~1.2重量%である。

カップラー(類)が存在する場合、それらは染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0001~1.0重量%である。

本発明のポリマーは、直接染色用組成物又は酸化組成物の全重量に対して、好ましくは約0.01~1.0重量%、好ましくは0.1~5重量%である。

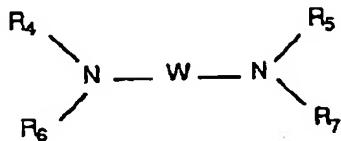
溶媒は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約1~40重量%、さらに好ましくは約5~30重量%の割合で存在し得る。

染色用組成物のpHは、一般的には約3~12、好ましくは約5~11である。これは、ケラチン繊維の染色において通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができる。

酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸、乳酸及びスルホン酸類を

挙げることができる。

塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性の炭酸塩類、アルカノールアミン類、例えばモノ-、ジ-及びトリエタノールアミンとその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式：



[ここで、Wは、C₁-C₆アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R₄、R₅、R₆及びR₇は同一でも異なっていてもよく、水素原子、C₁-C₆アルキル又はC₁-C₆ヒドロキシアルキル基を表す]の化合物を挙げることができる。

本発明のポリマーを含有する染色用組成物は、従来からケラチン繊維の染色用組成物に使用されている種々のアジュバント、例えばアニオン性、カチオン性、

両性又は双性イオン性の界面活性剤又はそれらの混合物、本発明のもの以外のアニオン性、カチオン性、非イオン性、両性又は双性イオン性のポリマー又はそれらの混合物、無機又は有機の増粘剤、酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、コンディショナー、例えば揮発性又は非揮発性で、変性又は未変性のシリコーン、皮膜形成剤、ケラミド類、防腐剤及び乳化剤をさらに含有し得る。

酸化染色に使用される酸化組成物は、上述した複素環式ポリ第四級アンモニウムシリコーンポリマーと少なくとも1つの酸化剤をさらに含有し得るもので、個の件に関し、本発明の他の主題を構成する。

これらの酸化剤は、特に過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭酸塩類、過酸塩類、例えば過ホウ酸塩類及び過硫酸塩類、及び酵素、例えばペルオキシダーゼ及び2電子オキシドレダクターゼから選択される。過酸化水素又は酵素の使用が特に好ましい。

酸化組成物は、例えば上述したような、ケラチン繊維の染色用組成物に従来的に使用されている種々のアジュバントさらに含有し得る。

また、本発明の主題は、上述した酸化染色用組成物、場合によっては酸化組成物を、ケラチン繊維の染色に十分な量、ケラチン繊維に適用する、ケラチン繊維、特に毛髪の染色方法にある。後者の場合、染料先駆物質又は酸化組成物を含有する組成物のみに、本発明のポリマーを含有せしめることができる。

酸化染色用組成物は、一般的に0.5～5、好ましくは1～3容量の範囲の比率で、酸化組成物により使用時に希釈される。このようにして得られた組成物を、約5～45分間、好ましくは15～30分間、ケラチン繊維に作用させて放置し、ついですすぐ。

本発明のポリマーは、特に有利にはケラチン繊維、特に、毛髪の脱色用組成物における保護剤として使用される。

よって、本発明の主題は、脱色に適切な媒体に、ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を脱色するための少なくとも1つの薬剤と、上述した少なくとも1つのポリマーを含有せしめてなる脱色用組成物にある。

また脱色に適した媒体は、直接又は酸化染色に適した媒体と同じ成分を含有し得る。

さらに脱色用組成物は、パウダーの形態にすることもできる。

それ自体知られている脱色剤、例えば過酸化水素、過硫酸塩類、アルカリ性の過炭酸塩類及び過ホウ酸塩類が、ケラチン繊維の脱色に使用される。過酸化水素が使用される場合は、60容量、好ましくは10～40容量までの過酸化水素を含有し得る組成物が、一般的に使用される。

本発明の他の主題は、上述した脱色用組成物を、ケラチン繊維の脱色に十分な時間と量、ケラチン繊維に適用する、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の脱色方法にある。ついで、ケラチン繊維は洗浄され、すすぐれて乾燥させる。

以下の実施例は、本発明の例証を意図したものである：

以下の表1は、本発明で使用されるパウダーの調製物の例証を意図したものである。

次のこの表は、式(I)のポリマー化合物の構造に関する指示が要約されている

表 1

(1) Ex.	$A_1 \oplus$	$A_2 \oplus$	B_1	B_2	R_1	R_2	P	R_3	R_4	X^\ominus
実施例 1	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$(CH_2)_4$	CH_2	CH_3	CH_3	0	-	-	Cl^-
実施例 2	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$(CH_2)_4$	$(CH_2)_3$	CH_3	CH_3	1	CH_3	CH_3	Cl^-
実施例 3	$R_6=R_8=CH_3$ の式(III) の第四級アシモニウム	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$(CH_2)_3$	$(CH_2)_3$	CH_3	CH_3	1	CH_3	CH_3	Cl^-
実施例 4	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$-CH_2-Cl_2-$	$(CH_2)_3$	CH_3	CH_3	1	CH_3	CH_3	Cl^-
実施例 5	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$-CH_2-Cl_2-$	CH_2CHOH $CH_2-O-CH_2)_3$	CH_3	CH_3	8	CH_3	CH_3	AcO^-
実施例 6	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$R_7=R_8=R_9=H$ の式(IV) のイミダゾール	$-CH_2-Cl_2-$	$(CH_2)_3$	CH_3	CH_3	5	CH_3	CH_3	Cl^-

1) 実施例 1 の合成

a) ジアミン-1, 1'-(1, 4-ブタンジイル)ビス(イミダゾール)の合成
 3.5.4 g (0.52 モル)のイミダゾール、100 ml の水と 100 g (2.5 モル)の水酸化ナトリウムとの溶液、5.15 g のテトラブチルアンモニウムプロミドと、240 ml のトルエンに溶解させた 5.4 g (0.26 モル)の 1, 4-

ジブロモブタンを、攪拌器、温度計及び凝縮器を具備する反応器に入れる。この混合物を6時間還流する。冷却後、所望のジアミンが結晶化し、濾過し、得られた濾過固形物を100mlのトルエン、ついで50mlの氷冷水で2回洗浄した。このように洗浄された生成物を200mlの水で再結晶させた。乾燥後、44gの淡ベージュ色のパウダーが得られた(収率: 89%)。

DMSOにおけるプロトンNMRにより、以下の結果が得られた;

δ 1.61-1.68 (m, 4H); δ 3.96-4.02 (m, 4H); δ 6.91 (m, 2H); δ 7.17 (m, 2H); δ 7.64 (m, 2H)

b) ポリマーの合成:

6.6%の水分を含有する、上述にて得られた21.09g(0.1モル)の1,1'-(1,4-ブタンジイル)ビス(イミダゾール)と、15.7g(0.1モル)のビス(クロロメチル)ジメチルシランをメタノールの還流点で14時間保持する。硝酸銀によるテスト用サンプルのアッセイでは、94.6%の塩化物がイオンの形態である。反応媒体を濃縮し、真空下で蒸発させる。かなり吸湿性のある生成物を水中に配し、20%の活性物質を含有する水溶液を得る。

AgNO₃による塩化物のアッセイ: 1.15mEq C1/gの溶液

2) 実施例2の合成

6.6%の水分を含有する10.5g(0.05モル)の1,1'-(1,4-ブタンジイル)ビス(イミダゾール)、40mlのメタノール、及び14.35g(0.05モル)の1,3-ビス(クロロプロピル)テトラメチルジシロキサンを、密閉した反応器中で、120°Cで38時間維持する。反応媒体を濃縮し、ついで残査をジイソプロピルエーテルで洗浄し、次に0.1mmHgの真空下において、120°Cで乾燥させる。水溶性であり、ガラス状の褐色を帶びたグレーのポリマーが得られる。

AgNO₃による塩化物のアッセイ: 14.9%(理論値: 14.8%)

3) 実施例3の合成

a) (3-イミダゾール-1-イルプロピル)ジメチルアミンの合成

100ml 61エンに入ったテトラブチルアンモニウム-プロミド(4.4g)

、イミダゾール(13.6 g、0.2モル)、及びジメチルアミノクロロプロピルアミン-ヒドリクロリド(31.6 g、0.2モル)を、攪拌器、温度計及び凝縮器を具備する反応器に入れる。80 mlの水に溶解させた80 gの水酸化ナトリウムを、50°C未満の温度で滴下する。混合物を室温で10時間攪拌する。200 mlのトルエンと50 mlの水を添加する。中間相をジクロロメタンに取り出し、乾燥させる。溶媒を除去した後、得られた油を真空下で乾燥させ、0.1 m mHgの真空下において蒸留する。91-92°Cで蒸留されたフラクションは(3-イミダゾール-1-イルプロピル)ジメチルアミンである。

DMSOにおけるプロトンNMRにより、以下の結果が得られた；

δ 1.70 (m, 2H) ; δ 1.97 (t, 2H) ; δ 2.00 (s, 6H) ; δ 3.85 (t, 2H) ; δ 6.76 (m, 1H) ; δ 7.05 (m, 1H) ; δ 7.48 (m, 1H)

b) 水溶液でのポリマーの合成：

7.66 g (0.05モル)の96%N,N-ジメチル-1H-イミダゾール-1-プロパンアミン、40 gのメタノール及び14.35 g (0.05モル)の1,3-ビス(クロロプロピル)テトラメチルジシロキサンを密閉した反応器中で、120°Cで28時間維持する。冷却後、反応媒体を濃縮する。得られた淡黄油を水中に取り出し、混合物を濃縮して残査のメタノールを除去する。AgNO₃による塩化物のアッセイ後、混合物を水に入れたところ、50%のポリマー性活性物質を含有する溶液が40.4 g得られる。

4) 実施例4の合成

a) N,N'-テレフタリリデンビス(イミダゾール)の合成

水酸化ナトリウム(32 g、0.8モル)と100 mlのテトラヒドロフラン、ついでイミダゾール(39.5 g、0.58モル)と300 mlのテトラヒドロフランの溶液を温度計と凝縮器を具備する反応器に入れる。室温で40分間攪拌し

たところ、当初無色であった媒体がオレンジがかったピンク色に変わる。この混合物を60°Cにし、ジクロロ-p-キシレン(49 g、0.28モル)を25分以上かけて滴下し、ついで、得られた混合物を60°Cで8時間攪拌する。不溶性物質

を含有する反応混合物を冷却し、ついで、1.4リットルの水をそこに添加する。NaCl沈殿物を溶解させると、他の白色の沈殿物が現れる。

この沈殿物を濾過する。乾燥度、オフホワイト色のパウダー状のN,N'-テレフタリリデンビス(イミダゾール)が49.9g(収率:74.8%)得られる。

DMSOにおけるプロトンNMRにより、以下の結果が得られた;

δ 5.01(s, 4H); δ 6.74(s, 2H); δ 7.01(s, 2H); δ 7.08(m, 4H); δ 7.58(s, 2H)

b) 水溶液でのポリマーの合成

7.66g(0.05モル)のN,N'-テレフタリリデンビス(イミダゾール)、40gのメタノール及び14.35g(0.05モル)の1,3-ビス(クロロプロピル)テトラメチルジシロキサンを密閉した反応器中で、120°Cで28時間維持する。冷却後、反応媒体を濃縮する。得られた淡黄油を水中に取り出し、混合物を濃縮して残査のメタノールを除去する。AgNO₃による塩化物のアッセイ後、混合物を水に入れたところ、50%のポリマー性活性物質を含有する溶液が42g得られる。

5) 実施例5の合成

α , ω -ジエポキシプロポキシプロピルジオルガノジメチルシロキサン(Gelest社のDMS-E 12(p=9)、5g、0.005モル)を、20分間60°Cに維持された、0.64gの酢酸、7gの水及びN,N'-テレフタリリデンビス(イミダゾール)(1.19g、0.005モル)の溶液に添加する。5mlのイソプロパノールを添加し、1時間後、混合物を密閉した反応器に移し、この系を120°Cで10分間加熱する。冷却後、溶媒を蒸発させたところ、粘性のあるオレンジがかかった黄色のポリマー油が得られ、そのDMSOにおけるプロトンNMRスペクトルは、予想された式と一致する。

6) 水溶液中での実施例6の合成

1.13g(0.01モル)のN,N'-テレフタリリデンビス(イミダゾール)、

20gのイソプロパノール及び5.83g(0.01モル)の α , ω -クロロプロピルドデカメチルヘキサシロキサンを密閉した反応器中で、120°Cで20時間維

持する。冷却後、反応媒体を濃縮する。得られた黄油を水中に取り出し、混合物を濃縮して残査のメタノールを除去する。AgNO₃による塩化物のアッセイ後、混合物を水に入れたところ、50%のポリマー性活性物質を含有する溶液が13.5g得られる。

以下の実施例は、本発明のポリマーの用途及び組成物を例証することを意図したものである。

適用例 1

次の組成物を調製する：

2, 6-ジメチル-1, 4-ジアミノベンゼン	
-ジヒドロクロリド	0.3g
1-アミノ-4-ヒドロキシベンゼン	0.15g
1, 3-ジヒドロキシベンゼン	0.15g
1-ヒドロキシ-3-アミノベンゼン	0.1g
tert-ブチルヒドロキシキノン	0.04g
チオ乳酸	0.4g
セチルアルコールとステアリルアルコールの50/50混合物	1.7g
2-オクチルドデカノール	2.8g
1.5モルのエチレンオキシドを含有するセチルステアリルアルコール	2.8g
30%のA.M.を含有する硫酸ラウリルアンモニウム	1.1g
実施例2のポリマーの水溶液	3.0g A.M.
22°Beのアンモニア水	1.2g
水	全体を100gにする量

この組成物を毛髪の酸化染色に使用する。

得られた組成物を、重量にして1.5倍で、pH3、20容量の過酸化水素水

と混合する。

このようにして調製された混合物を暗ブロンド色の毛髪に30分間適用する。

ついで毛髪をすすぎ、通常のシャンプーで洗浄し、ついで乾燥させる。毛髪は明るいブロンド色になり、柔軟な感触で、光沢があり、もつれも容易にほぐれた。

適用例 2

次の組成物を調製する：

3.0 モルのエチレンオキシドでオキシエチ	
レン化されたオレオセチルアルコール	7 g
1.2 モルのエチレンオキシドを含有するラ	
ウリルアルコール	8 g
3.5 モルのエチレンオキシドを含有する	
デシルアルコール	22 g
セチルステアリルアルコール	5 g
実施例 2 のポリマーの水溶液	1 g A.M.
プロピレングリコール	6 g
20% の NH ₃ を含有するアンモニア水	10 g
パラ-フェニレンジアミン	0.4 g
m-アミノフェノール	0.5 g
ヒドロキノン	0.1 g
1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン	0.1 g
3.5% の A.M. を含有する重亜硫酸ナトリウ	
ム水溶液	1.3 g
香料、金属イオン封鎖剤	適量
水	全体を 100 g にする量

この組成物を毛髪の酸化染色に使用する。

得られた組成物を、同量で、pH 3、20容量の過酸化水素水と混合する。

このようにして調製された混合物を脱色された毛髪に30分間適用する。

ついで毛髪をすすぎ、通常のシャンプーで洗浄し、ついで乾燥させる。毛髪は紫色になり、柔軟な感触で、光沢があり、もつれも容易にほぐれた。

適用例 3

次の組成物を調製する：

2-アミノ-5 β -ヒドロキシエチルオキシ	
ニトロベンゼン	0. 35 g
2-アミノ-4-メチル-5 N- β -ヒドロキシ	
エチルアミノニトロベンゼン	0. 05 g
9モルのEOを含有するノニルフェノール	8 g
ラウリン酸ジエタノールアミド	2 g
実施例2のポリマーの水溶液	0. 8 g A.M.
プロピレングリコールモノメチルエーテル	10 g
2-アミノ-2-メチルプロパノール	pHを9. 5にする量
脱塩水	全体を100 gにする量

この組成物を毛髪の直接染色に使用する。

これを、白髪を90%含有するグレイの毛髪に20分間適用する。

ついで毛髪をすすぎ、乾燥させる。毛髪は帶金銅色になり、柔軟な感触で、光沢があり、もつれも容易にほぐれた。

[国際調査報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.
PCT/FR 99/00679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G77/54 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 535 730 A (OREAL) 11 May 1984 see claims 1-10	1
A	EP 0 282 720 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 21 September 1988 cited in the application see claim 1	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

V document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

S document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1999

Date of mailing of the international search report

28/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte
ntional Application No
PCT/FR 99/00679

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2535730	A 11-05-1984	LU 84463 A		13-06-1984
		BE 898202 A		09-05-1984
		CA 1217296 A		27-01-1987
		CH 658664 A		28-11-1986
		DE 3340708 A		10-05-1984
		GB 2131821 A,B		27-06-1984
		JP 2002795 C		20-12-1995
		JP 5117128 A		14-05-1993
		JP 7037367 B		26-04-1995
		JP 1796318 C		28-10-1993
		JP 5004975 B		21-01-1993
		JP 59100137 A		09-06-1984
		US 4533714 A		06-08-1985
		US 4587321 A		06-05-1986
EP 0282720	A 21-09-1988	DE 3705121 A		01-09-1988
		DE 3884427 D		04-11-1993
		ES 2059409 T		16-11-1994
		US 4833225 A		23-05-1989

フロントページの続き

(81)指定国 E P (A T, B E, C H, C Y,
D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I
T, L U, M C, N L, P T, S E), O A (B F, B J
, C F, C G, C I, C M, G A, G N, G W, M L,
M R, N E, S N, T D, T G), A P (G H, G M, K
E, L S, M W, S D, S L, S Z, U G, Z W), E
A (A M, A Z, B Y, K G, K Z, M D, R U, T J
, T M), A E, A L, A M, A T, A U, A Z, B A
, B B, B G, B R, B Y, C A, C H, C N, C U,
C Z, D E, D K, E E, E S, F I, G B, G D, G
E, G H, G M, H R, H U, I D, I L, I N, I S
, J P, K E, K G, K P, K R, K Z, L C, L K,
L R, L S, L T, L U, L V, M D, M G, M K, M
N, M W, M X, N O, N Z, P L, P T, R O, R U
, S D, S E, S G, S I, S K, S L, T J, T M,
T R, T T, U A, U G, U S, U Z, V N, Y U, Z
A, Z W

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.